International Science Journal of Engineering & Agriculture
2022; 1(5): 70-76
https://isg-journal.com/isjea/
doi: 10.46299/j.isjea.20220105.09
ISSN: 2720-6319

Фізико-хімічні властивості флюсів та їхні технологічні параметри

Іван Рибалко
Кафедра сервісної інженерії та технології матеріалів в машинобудуванні імені О.І. Сідашенка /факультет мехатроніки та інжинірингу, Державний біотехнологічний університет, Харків, Україна
ORCID 0000-0002-3663-019X

Олександр Сайчук
Харківський державний професійно-педагогічний фаховий коледж імені В.І. Вернадського, Харків, Україна
ORCID: 0000-0001-5118-838X

Андрій Захаров
Кафедра сервісної інженерії та технології матеріалів в машинобудуванні імені О.І. Сідашенка /факультет мехатроніки та інжинірингу, Державний біотехнологічний університет, Харків, Україна
ORCID 0000-0001-9894-7355

Для цитування цієї статті:
Рибалко Іван, Сайчук Олександр, Захаров Андрій: Фізико-хімічні властивості флюсів та їхні технологічні параметри. International Science Journal of Engineering & Agriculture Vol. 1, No. 5, 2022, pp. 70-76. doi: 10.46299/j.isjea.20220105.09.
Надійшла до редакції: 14 жовтня 2022 р.; **Схвалено:** 14 жовтня 2022 р.;
Опубліковано: 01 грудня 2022 р.

Анотація: Узагальнено експериментальні та літературні дані щодо властивостей та функцій флюсів та шлаків, що застосовуються для ведення стійких процесів наплавки в різних електрошлакових технологіях. Запропоновано формулу розрахунку тепла, що виділяється при електрошлаковій наплавці (ЕШН). Досліджено щільність та наведено температури плавлення різних флюсів. Проблема отримання якісного металу, з заданими фізико-механічними властивостями та службовими характеристиками, є однією із головних завдань у сучасному світовому металургійному виробництві, від якої безпосередньо залежить прогрес у багатьох галузях промисловості. Існує ряд технологічних процесів отримання якісного металу – вакуумно-індукційний переплав, вакуумно-дуговий переплав, електронно-променевий переплав, що мають свої переваги та недоліки та певні технічні обмеження. Вони не вирішують проблему загалом. Споживання флюсів (шлаків) на основі CaF_2, Al_2O_3, MgO, CaO, MnO, SiO, NaF і т. д. у металургійному виробництві швидко зростає. Це зумовлено створенням та впровадженням у виробництво нових методів виплавки якісних сталей та сплавів, до яких пред'являють особливі вимоги фізико-хімічних властивостей металургійних флюсів. Є кілька загальних функцій, які шлак виконує в електрошлакових процесах. Це насамперед енергоперетворююча функція. Шлак є ділянкою електричного ланцюга з високим опором, на якому відбувається перетворення електричної енергії на теплову. Крім того, він виконує теплопередавальну функцію, від якої залежить енергетична ефективність процесу. Ця ефективність тим вища, чим повніше та інтенсивніше шлак передає теплоту металу. Шлак є невід'ємною складовою кожного процесу (ЕШН) електрошлакових технологій, наплавлення, лиття тощо. Ефективність, продуктивність процесів залежить від його властивостей, що визначають, головним чином, хімічним складом компонентів флюсів, що застосовуються.

Ключові слова: флюси, ЕШН, електрометалургія, шлакова ванна, флюорит.

1. Вступ

Поверхневі явища на межі розділу фаз відіграють важливу роль у процесах піро- та електрометалургії. Однією з основних завдань металургії є отримання чистих металів з мінімальним вмістом таких шкідливих домішок, як сірка, фосфор, водень, кисень і азот, як однорідних за хімічним складом злитків. Існує ряд технологічних процесів отримання якісного литого металу, які мають свої переваги та недоліки та в силу своїх специфічних особливостей мають певні технічні обмеження та не вирішують проблему в цілому [1-2].

2. Об'єкт і предмет дослідження

Шлак є невід'ємною складовою кожного процесу (ЕШН) електрошлакових технологій, наплавлення, лиття тощо. Ефективність, продуктивність процесів залежить від його властивостей, що визначають, головним чином, хімічним складом компонентів флюсів, що застосовуються.

Споживання флюсів (шлаків) на основі CaF_2, Al_2O_3, MgO, CaO, MnO, SiO, NaF і т. д. у металургійному виробництві швидко зростає. Це зумовлено створенням та впровадженням у виробництво нових методів виплавки якісних сталей та сплавів, до яких пред'являють особливі вимоги фізико-хімічних властивостей металургійних флюсів.

3. Мета та задачі дослідження

Споживання флюсів, що містять у складі CaF_2, AI_2O_3, MgO, CaO та інші безперервно зростає, що обумовлено створенням та впровадженням у промисловості нових методів виплавки якісних сталей та сплавів. Флюс є невід'ємною складовою у металургійному виробництві, у тому числі для технологій електрошлакового переплаву.

4. Методи досліджень

Особливе місце у металургійних процесах займають оксидно-фторидні розплави. Додавання фторидів до оксидного розплаву знижує температуру плавлення, в'язкість, міжфазний натяг і, що особливо важливо, частку електронної провідності [3]. При цьому розплав набуває властивостей сольового електроліту, що дає можливість використовувати його для цілей електрохімічного модифікування, рафінування та легування рідкого металу.

В результаті дослідження фізико-хімічних та електрохімічних властивостей оксидно-фторидних розплавів CaF - MeaOb (Me - Ca, Mg, Al, B, Si, Ti, V, Nb і т.д.) можна зробити деякі висновки. Характер політерм питомої електропровідності подвійних та потрійних систем флюсів вказує переважно на їхню іонну провідність. Заміна іонів F_2 на іони O_2 супроводжується зменшенням електропровідності. Теоретичні оцінки еквівалентної електропровідності в пропозиції чисто іонної провідності показують, що розбіжність з експериментом обумовлена або процесами асоціації в розплавах, що містять B_2O_3, і SiO_2, або електронної складової провідності оксидів d-елементів (V_20_3, Nb_20_3 і т.д.)

Експерименти з вивчення випаровування компонентів з розплавів показали, що кількість відгонів при введенні в CaF_2 - B_20_3, AI_2O_3, Nb_20_5 , V_20_5 , $Ti0_2$ і т.д., відповідно збільшується, що корелює з розрахунками вільної енергії Гіббса, для реакцій утворення фторидів цих елементів і з температурою їх кипіння [4-5]. Термодинамічні розрахунки стандартних електрод них потенціалів дають наступні ряди напруг щодо нульового кисневого потенціалу при 1800 K°:

Оксиди - Ca, AI, V, Li, Ti, B, Si, Mп, Nb, Cг, Fe, W, Ni, O

Фториди - Ca, Li, Mg, B, AI, Si, Ti, Mn, Cr, Nb, Fe, Ni, W, F.

Після аналізу процесів електролізу при електрошлаковому переплаві дано рекомендації про можливість електрохімічного модифікування та легування металу, що переплавляється, елементами, що відновлюються з шлаку. Розроблено спеціальні склади модифікуючих флюсів. Є кілька загальних функцій, які шлак виконує в електрошлакових процесах. Це насамперед енергоперетворююча функція [6-12].

Шлак є ділянкою електричного ланцюга з високим опором, на якому відбувається перетворення електричної енергії на теплову. Крім того, він виконує теплопередавальну функцію, від якої залежить енергетична ефективність процесу. Ця ефективність тим вища, чим повніше та інтенсивніше шлак передає теплоту металу [13-15].

Шлакова ванна - джерело тепла при ЕШН. При проходженні електричного струму через ванну шлаку (електропровідний шлаковий розплав) в ній виділяється тепло, достатнє для здійснення ЕШН. Кількість його визначається за формулою (1):

$$Q = 0{,}24 \cdot I2 \cdot Rm \cdot t, \text{ кал/сек}, \quad (1)$$

де I-сила струму; Rm-опір шлакової ванни; t – час процесу.

Питома витрата електроенергії залежить від величини електричного опору шлаку: що вище друге, то менше перший. Але високий опір сприяє підвищенню швидкості переплаву електродів та збільшенню продуктивності процесу. Однак не все тепло, що виділяється в шлаковій ванні, витрачається на розплавлення електродів, підтримання в рідкому стані шлакової та металевої ванн [16-20].

Частина тепла (близько 40%) відводиться водою, що охолоджує металеву ливарну форму, випромінюється дзеркалом шлакової ванни (близько 15%), поглинається виливкою та електродами. Характер поширення тепла в процесі ЕШН залежить від різних електричних і технологічних факторів, у тому числі від типу електричної схеми процесу, прийнятого електричного режиму, кількості та хімічного складу флюсу, співвідношення розмірів електрода та ливарної форми, властивостей металу, що переплавляється, та ін.

Тому реальні енерговитрати при ЕШН значно вище (1250-1800 кВт. год на 1 т виливки), ніж теоретично необхідні для розплавлення 1 тону сталі (приблизно 400-600 кВт. год). Іншими словами, тільки на наплавлення електродів витрачається близько 30-40% активної потужності, що підводиться. Таке, на перший погляд неефективне, витрата електроенергії у сфері виробництва окупається надійною та довготривалою роботою виробів ЕШН у сфері промислового застосування.

Однією з головних функцій флюсу є рафінуючий. Розплавлений флюс повинен мати максимальний міжфазний натяг на кордоні з рідким металом і мінімальним - з неметалевими включеннями. Реакційна здатність флюсу повинна забезпечувати видалення шкідливих домішок і водночас не викликати взаємодії його компонентів з легуючими елементами розплавленого металу. Флюс повинен містити мінімально можливу кількість нестійких сполук для забезпечення сталості хімічного складу металу протягом усього процесу ЕШН. Крім того, він повинен забезпечувати легке збудження та високу стабільність електрошлакового процесу.

Температура плавлення флюсу повинна бути нижче, а щільність менше, ніж у металу, що переплавляється або рафінується. Важливою є і захисна функція флюсу - шлак повинен ізолювати рідкий метал від впливу навколишнього середовища. Поряд із загальними вимогами, що висуваються до флюсів електрошлаковими технологіями, існує й низка індивідуальних особливостей, характерних для кожного з процесів. При електрошлаковому переплаві різко зростає тривалість процесу, а отже, до флюсів пред'являються більш жорсткі вимоги щодо стабільності хімічного складу, достатньої ємності, що рафінує, фізичним властивостям.

5. Результати досліджень

До флюсів для електрошлакового кокільного лиття і відцентрового електрошлакового лиття додатково пред'являються вимоги щодо максимальної індиферентності по відношенню до матеріалу футерування тигля і ливарної форми, що заливається. У випадках електрошлакового розливання тривалість заповнення кристалізатора (виливниці, форми) невелика, тому швидкість утворення захисного гарнісажу має бути високою. Крім того, шлаковий гарнісаж має бути досить міцним, оскільки тривалий період витримує значний тиск рідкого металу.

Шлакові системи є сольовими, оксидними або оксидно-сольовими розплавами, і ефективність процесів буде визначатися числом і співвідношенням компонентів флюсу, варіюючи які можна змінювати: температуру плавлення, електричну провідність, в'язкість, поверхневий натяг та інші властивості. Вимога гомогенності шлакової ванни при робочих температурах процесів робить необхідним використання флюсу, а з температурою плавлення нижче температури ліквідусу металу або сплаву.

Найнижчу температуру плавлення мають сольові флюси, найвищу – оксидні.

Температура плавлення деяких компонентів флюсів наведена нижче (°С): CaF_2 - 1400; CaCI -772; AI_20_3 - 2050; MgO - 2800; TiO_2 -1870; NaF - 992; Zr02 - 2700; - V_20_5 - 68 , -1610, MnO-1842; KCI - 770; LiF_2 - 869. Щільність рідкого шлаку також є його визначальною властивістю. Найменшу щільність мають сольові флюси.

Найбільшу щільність мають розплави оксидних шлаків, щільність яких зростає із введенням CaO або AI_20_3 і падає із введенням $Si0_2$. Зі зростанням температури щільність шлакових розплавів знижується. Плавиковий шпат (флюорит) CaF_2 в даний час застосовується для автоматичного зварювання, а також для електрошлакового переплаву та наплавлення високолегованих нержавіючих хромонікелевих аустенітних сталей та сплавів, титану та інших активних металів.

Флюорит CaF_2 є мінералом класу галоїдних сполук. Флюорит містить 51,33% Ca та 48,67% F, а також домішки у незначній кількості (хлор, гази, рідкісноземельні елементи, уран, марганець та ін.). Щільність плавикового шпату у твердому стані становить приблизно 3,18 г/см^3 температура плавлення 1365 °С. Щільність рідкого флюориту за температури 1400 °С дорівнює 2,40 г/см2. Структура кристалічної решітки - кубічна: іони Ca^{2+} розташовуються по вершинах і в центрі граней великого куба, а іони F_2 - в центрі восьми малих кубів, з яких ніби складається великий куб. кожен іон Ca^{2+} оточений вісьмома іонами F - , а кожен іон F_2 - чотирма іонами Ca^{2+}.

Структура такого роду зветься флюоритовою. Про міцність зв'язку різних катіонів з аніонами в шлакових розплавах судять, зіставляючи значення іонних радіусів, так і іонних потенціалів. Шлаки на основі CaF_2 мають невисокі значення поверхневого натягу, а підвищення міжфазного натягу на межі шлак-метал досягається завдяки введенню добавок AI_20_3, CaO, MgO, що зумовило застосування шлакових систем на їх основі. Це флюси, що знайшли широке застосування у промисловості: АНФ-6; АНФ-8; АН-291; АН-295 та ін. Фторидні флюси мають підвищену адгезію до неметалевих включень - оксидів і нітридів.

В'язкість і електрична провідність є найважливішими технологічними властивостями флюсів. Вони визначають інтенсивність проходження фізико-хімічних процесів та техніко-економічні показники електрошлакової технології. Серед флюсів для переплаву найбільшою електричною провідністю мають флюси АНФ-1П, АНФ-7; найменшою – безфторидний АН-29. Флюс АНФ-6 займає проміжне положення. У флюсів АНФ-28, АНФ-29, АНФ-82 спостерігається різке збільшення електричної провідності за температур 1700...1800 °С.

6. Висновки

Стійкість електрошлакового процесу хоч і зростає з підвищенням електричної провідності шлакових розплавів, але водночас вимагає введення значної електричної потужності виділення необхідної кількості тепла в шлаковій ванні. Таким чином, для електрошлакового переплаву сталей найбільш прийнятними є флюси на основі фторвмісних сполук (CaF_2) з введенням в них AI_2O_3, CaO і MgO, що забезпечує при ЕШН необхідну продуктивність та отримання високоякісного литого електрошлакового металу.

Список літератури:

1) Saychuk, O.V., Rybalko, I.M., Zakharov, A.V. (2022). Elektroshlakove naplavlennia na postiinomu strumi v strumovomupidvidnomu krystalizatori elektrodom velykoho pererizu [Electroslag deposition on direct current in a current-driven crystallizer with a large cross-section electrode] International Scientific and Practical Conference “Modern Directions and Movements in Science”: Conference proceedings, October 6-8. Luxembourg, Luxembourg. P. 229-237. (in Ukrainian).

2) Skoblo, T.S., Rybalko, I.M., Zakharov, A.V. (2021). Analiz elektroshlakovoho naplavlennia metalu z maloiu tovshchynoiu vidnovliuvalno-zmitsniuiuchoho robochoho sharu detali. [Analysis of electroslag deposition of metal with a small thickness of the restoring and strengthening working layer of the part] Information-analytical international technical journal “Industry in Focus”. Kharkiv, No. 10. P. 54-56. (in Ukrainian).

3) Stepanov, V.V. (1997). Plotnost rasplavlennykh flyusov dlya elektroshlakovogo pereplava i nagreva [Density of molten fluxes for electroslag remelting and heating]. Kyiv: Automatic welding. No. 2. (in Russian).

4) Lutyy, I.V. Elektroshlakovaya plavka i rafinirovaniye metallov [Electroslag smelting and refining of metals]. Kyiv: Nauk. Dumka. No. 7. V. 5. No. 2. S. 22– 24. (in Russian).

5) Podgaetskyi, V.V. (1997). Svarochnyye flyusy [Welding fluxes]. Kyiv: Technika. No. 4. No. 3. P. 52-60. (in Russian).

6) Kuskov, Yu.M., Ryabtsev, I.A., Kuzmenko, O.G., Lentyugov, I.P. (2020). Elektroshlakovi tekhnolohiyi naplavlennya ta pererobky metalu ta metalovmisnykh vidkhodiv [Electroslag technologies of welding and processing of metal and metal wastes]. Kyiv: Interservice. No.11. P. 22-23. (in Ukrainian).

7) Paton, B. E., Medovar, B. I. (ed.). (1976). Elektroshlakovyye pechi [Electroslag furnaces]. Kyiv: Naukova Dumka. No.4. (in Russian).

8) Paton, B. E. (ed.). (1980). Elektroshlakovaya svarka i naplavka [Electroslag welding and surfacing]. Moscow: Mechanical engineering. No.2. (in Russian).

9) Paton, B. E., Medovar, B. I. (1982). Elektroshlakovaya tekhnologiya za rubezhom [Electroslag technology abroad]. Kyiv: Naukova Dumka. No.1. (in Russian).

10) Chen, Ch. S., Gao, R. F. (1989). Issledovaniye elektroshlakovogo pereplava v sostavnoy kristallizatore s futerovannoy verkhney chast'yu [Study of electroslag remelting in a composite mold with a lined top]. Problems spec. Electrometallurgy. No.7. (in Russian).

11) Latash, Yu. V., Matyakh, V. N. (1987). Sovremennyye metody polucheniya slitkov osobo vysokogo kachestva [Modern methods for producing high quality ingots]. Kyiv: Naukova Dumka. No.6. (in Russian).

12) Mironov, Yu. M. (2002). Vliyaniye roda toka na protsessy v elektroshlakovykh ustanovkakh [Influence of current type on processes in electroslag installations]. Kyiv: Electrometallurgy. No.8. (in Russian).

13) Paton, B. E., Medovar, B. I. (1986). Metallurgiya elektroshlakovogo protsessa [Metallurgy of the electroslag process]. Kyiv: Naukova Dumka. No.8. (in Russian).

14) Dudko, D. A., Rublevsky, I. N. (1986). Vliyaniye roda i polyarnosti toka na metallurgicheskiye protsessy pri elektroshlakovoy svarke [Effect of current type and polarity on

metallurgical processes in electroslag welding]. Kyiv: Naukova Dumka. No.9. (in Russian).

15) Ksendzyk, G.V. (1975). Tokovedushchiy kristallizator, obespechivayushchiy vrashcheniye shlakovoy vanny [Current-carrying mold providing rotation of the slag pool]. Kyiv: Specialist Electrometallurgy. No.2. (in Russian).

16) Paton, B.E. (1974). Tekhnologii elektrosvarki metallov i splavov plavleniyem [Technologies for electric welding of metals and alloys by fusion]. Moscow: Mashinostroenie. №.3. (in Russian).

17) Latash, Yu. V., Medovar, B.I. (1970). Elektroshlakovyy pereplav [Electroslag remelting]. Kyiv: Naukova Dumka. №. 5. (in Russian).

18) Paton, B. E. (1980). Elektroshlakovaya svarka i naplavka [Electroslag welding and surfacing]. Kyiv: Naukova Dumka. №.11. (in Russian).

19) Sushchuk-Slyusarenko, I.I., Lychko, I.I., Kozulin, M.G. (1989). Elektroshlakovaya svarka i naplavka v remontnykh rabotakh [Electroslag welding and surfacing in repair work]. Kyiv: Naukova Dumka. №.12. (in Russian).

20) Paton, B.E. (1974). Tekhnologiya elektrosvarki metallov i splavov plavleniyem [Technology of electric welding of metals and alloys by melting]. Kyiv: Naukova Dumka. №.14. (in Russian).

Physico-chemical properties of fluxes and their technological parameters

Ivan Rybalko
Department of service engineering and materials technology in mechanical engineering named after O. Sidashenka / Faculty of Mechatronics and Engineering, State Biotechnological University, Kharkiv, Ukraine
ORCID 0000-0002-3663-019X

Oleksandr Saychuk
Kharkiv State Professional and Pedagogical School
professional college named after V.I. Vernadskyi, Kharkiv, Ukraine
ORCID: 0000-0001-5118-838X

Andrii Zakharov
Department of service engineering and materials technology in mechanical engineering named after O. Sidashenka / Faculty of Mechatronics and Engineering, State Biotechnological University, Kharkiv, Ukraine
ORCID 0000-0001-9894-7355

Abstract: Experimental and literary data on the properties and functions of fluxes and slags used for conducting stable remelting processes in various electroslag technologies are summarized. A formula for calculating the heat released during electroslag remelting (ESP) is proposed. The density and melting points of various fluxes were studied. The problem of obtaining high-quality metal with specified physical and mechanical properties and service characteristics is one of the main tasks in modern world metallurgical production, on which progress in many branches of industry directly depends. There are a number of technological processes for obtaining high-quality metal - vacuum-induction remelting, vacuum-arc remelting, electron-beam remelting, which have their own advantages and disadvantages and certain technical limitations. They do not solve the problem in general. The consumption of fluxes (slags) based on CaF_2, Al_2O_3, MgO, CaO, MnO, SiO, NaF, etc. in metallurgical production is growing rapidly. This is due to the creation and introduction into production of new methods of smelting high-quality steels and alloys, which have special requirements for the physical and chemical properties of metallurgical fluxes. There are several general functions that slag performs in electroslag processes. This is primarily an energy-converting

function. Slag is a section of an electrical circuit with high resistance, where electrical energy is converted into thermal energy. In addition, it performs a heat transfer function, which depends on the energy efficiency of the process. This efficiency is higher, the more fully and intensively the slag transfers the heat of the metal. Slag is an integral component of every process (EMS) of electroslag technologies, surfacing, casting, etc. The efficiency and productivity of processes depends on its properties, which are determined mainly by the chemical composition of the flux components used.

Key words: fluxes, EMS, electrometallurgy, slag bath, fluorite.